

Semana 4. Gas de Fermi de electrones libres

Bibliografía:

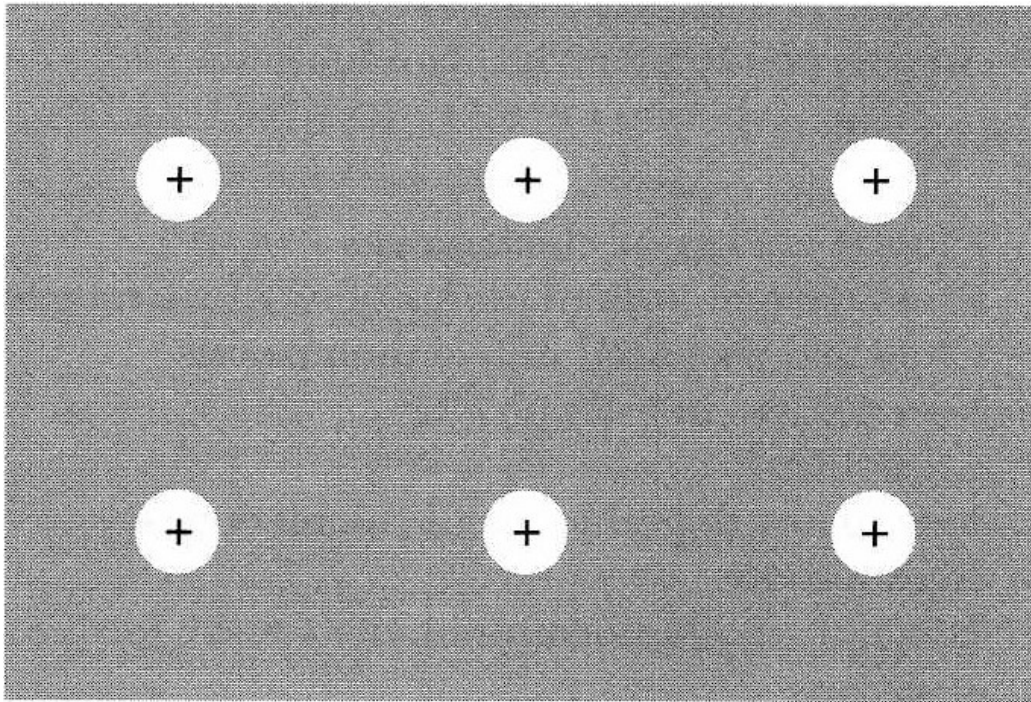
Introduction to Solid State Physics, 8th edition, C. Kittel.
Capítulo 6.

Tópicos:

Niveles de energía. Distribución de Fermi.

Capacidad calórica del gas de electrones.

Conductividad eléctrica, ley de Ohm. Efecto Hall.



Modelo esquemático del cristal de Na. Los corazones iónicos están en un mar de electrones libres. Contienen 10 electrones con un radio de 0.98 Å, cuarta parte de la distancia entre átomos vecinos.

Modelo

1. Los electrones de valencia se mueven libremente por todo el volumen del metal.
2. El electrón se propaga como una onda, no se dispersa en un potencial periódico.
3. Los electrones se distribuyen según la distribución de Fermi y cumplen el principio de exclusión de Pauli.

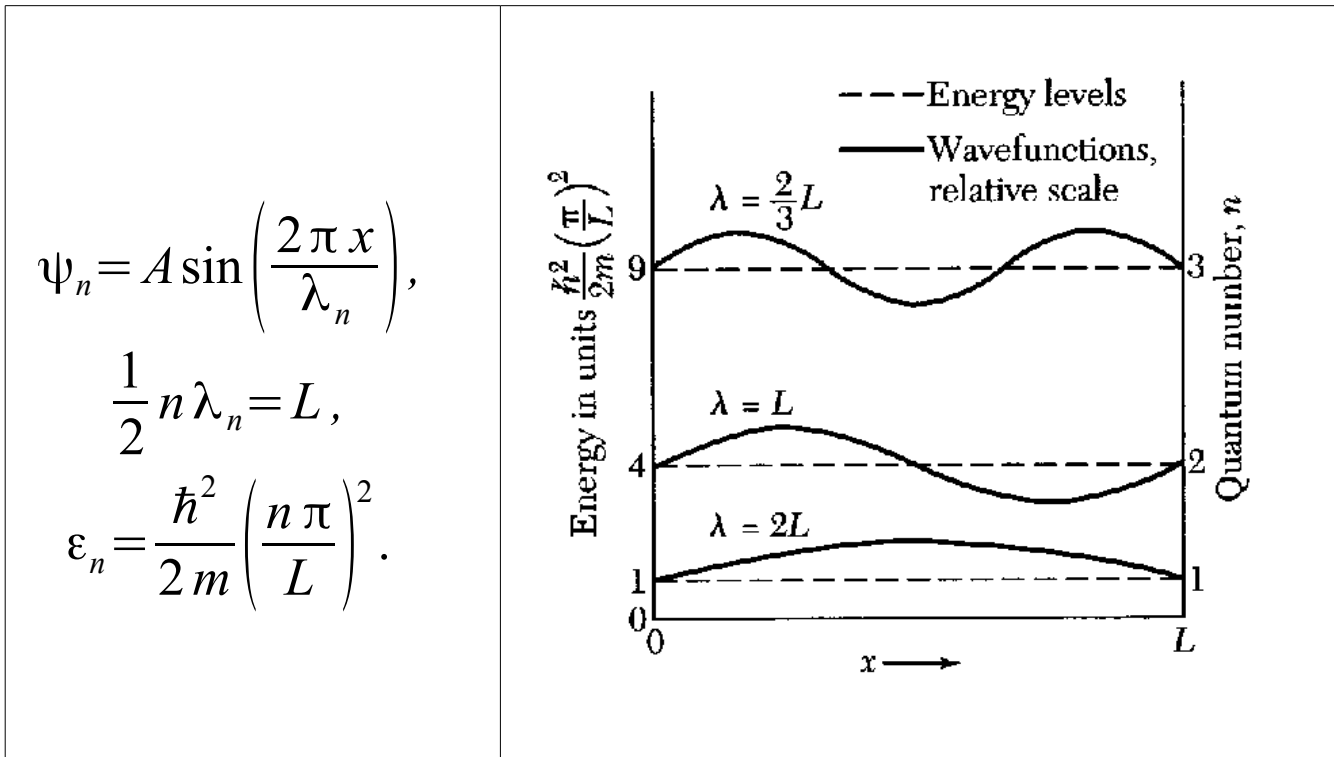
Las propiedades 2 y 3 explican por qué el recorrido libre medio es tan largo (1 cm en algunos casos). Sin estas propiedades había una teoría clásica, que no podía explicar la contribución al calor específico y la susceptibilidad magnética. Tampoco el alto recorrido libre medio.

Las colisiones electrón-electrón son impedidas en su mayoría por el principio de exclusión. No es posible un cambio de estado a otro estado ocupado.

Niveles de energía

Electrones confinados en pozo de potencial infinito

$$H \psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} = \epsilon_n \psi_n$$
$$\psi_n(0); \psi_n(L) = 0$$



Números cuánticos: $n = 1, 2, 3, \dots, m_s = \pm 1/2$

Pauli \rightarrow 2 electrones en cada orbital ψ_n , con $m_s = \pm 1/2$.

Si, por ejemplo, el sistema tiene 6 electrones, tendríamos el siguiente esquema de ocupación para la mínima energía del sistema

n	1	1	2	2	3	3	4	4	...
m_s	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	...
Ocupacion	1	1	1	1	1	1	0	0	...

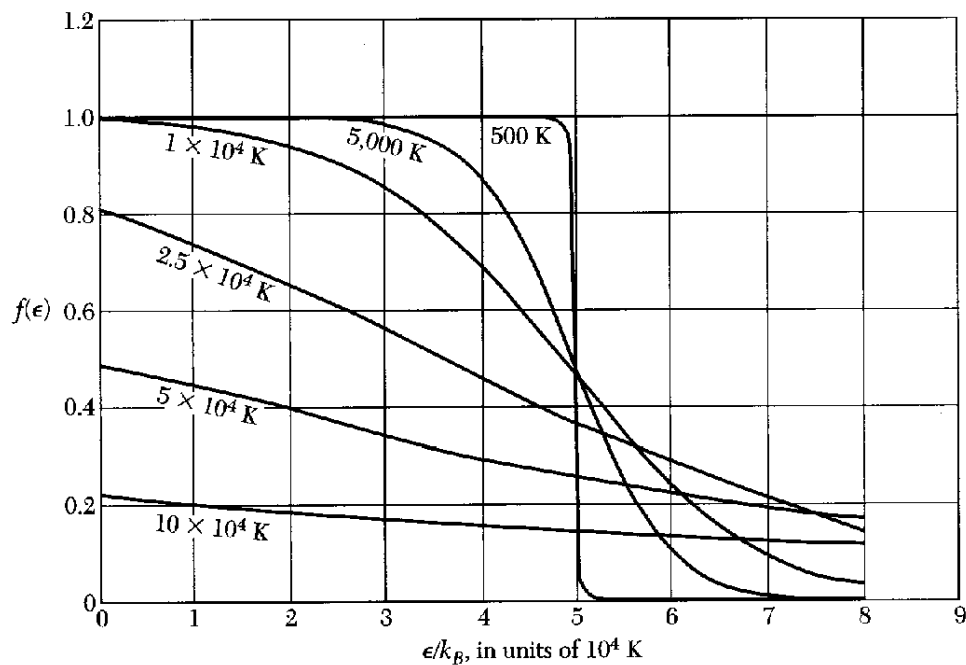
La energía mayor de todos los estados ocupados, en este caso ϵ_3 se denomina **nivel de Fermi**. Para N electrones,

tendremos $2n_F = N$.

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N \pi}{2L} \right)^2$$

Lo anterior es válido para temperatura cero. El efecto de la temperatura es un problema elemental de la mecánica estadística, cuya solución es la función de distribución de Fermi-Dirac. Los números de ocupación 0,1 se reemplazan por la función

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}$$



El **potencial químico** μ depende de la temperatura. A temperatura 0K es igual al nivel de Fermi

$$\mu(T=0) = \epsilon_F .$$

El potencial químico se determina por la condición

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m_s=\pm 1/2} f(\epsilon_{n,m_s}) = N$$

Diferencia entre la mecánica estadística clásica y cuántica

Fermi-Dirac	Maxwell-Boltzman
$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}$	$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T]}$

La diferencia procede del principio de exclusión de Pauli. El caso clásico corresponde al límite $\epsilon - \mu \gg k_B T$.

Gas de electrones en 3 dimensiones

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k = \epsilon_k \psi_k$$

Si la condición de frontera es que la función de onda se anule en los bordes del cubo de lado L , entonces

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{\pi n_x x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_y y}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_z z}{L}\right),$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Para los efectos que nos interesan es más conveniente usar las **condiciones de frontera periódica**

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L)$$

Lo anterior se justifica en que para las propiedades

“volumétricas” de sólido macroscópico, la condición de frontera particular que cumplen los electrones tiene poca importancia. El sólido macroscópico se obtiene del límite físico $L \rightarrow \infty$. Las funciones de onda con condiciones de frontera periódica pueden expresarse como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad V = L^3,$$

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z}), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Note el parecido, no casual, con los vectores de una **red recíproca** correspondiente a una **red cúbica de período L** .

Es fácil demostrar mediante sustitución simple, que la función anterior satisface la ecuación de Schrödinger y las condiciones de frontera.

Por el **teorema de Fourier**, sabemos que cualquier función periódica con período L se puede expandir en ondas planas con los vectores de la red recíproca, es decir, las funciones $\psi_{\mathbf{k}}$. Estas, además, son soluciones de la ecuación de Schrödinger con potencial constante.

Sustituyendo $\psi_{\mathbf{k}}$ en la ecuación de Schrödinger obtenemos

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2).$$

Las funciones de onda plana son autofunciones del momento, pues

$$\hat{p} \psi_k = -i \hbar \nabla \psi_k = \hbar \mathbf{k} \psi_k.$$

A temperatura 0K, están ocupados los orbitales que cumplen

$$\epsilon_k < \epsilon_F$$

Definimos el vector de onda de Fermi, k_F , según

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

Entonces los estados ocupados se pueden representar por puntos en el **espacio k** , de modo que están dentro de una esfera de radio k_F . Los puntos k son discretos, pero en el límite $L \rightarrow \infty$ llenarían continuamente esfera de radio k_F . La superficie de esta esfera se llama **superficie de Fermi**.

De la definición

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \hat{x} + n_y \hat{y} + n_z \hat{z}), \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

vemos que cada punto k centra un volumen $(2\pi/L)^3$ del espacio k . Entonces, el número de puntos k encerrados dentro de la superficie de Fermi es dado por

$$\frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3.$$

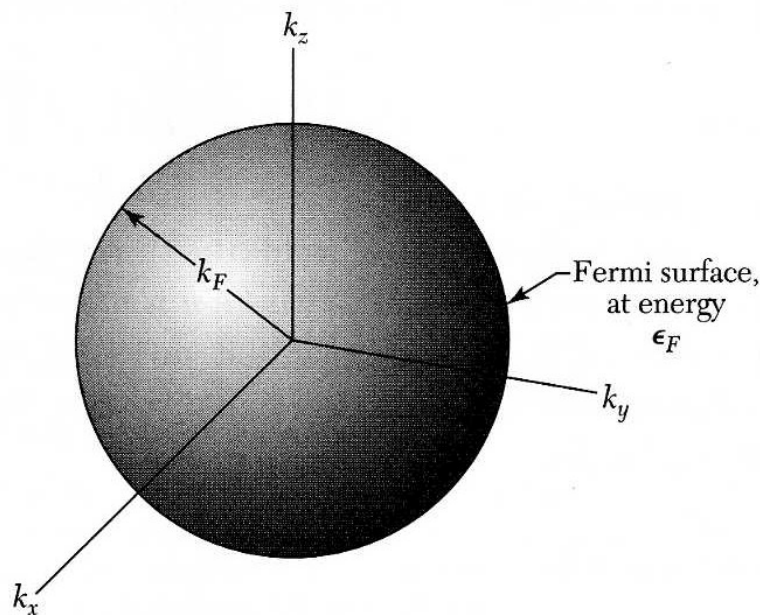
Considerando la degeneración por spin ($m_s = \pm 1/2$), podemos decir que el volumen encerrado por la superficie de Fermi alberga N electrones, cumpliéndose la relación

$$N = 2 \frac{4 \pi k_F^3 / 3}{(2 \pi / L)^3} = \frac{V}{3 \pi^2} k_F^3.$$

Despejando, se obtiene

$$k_F = \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{1/3}.$$

Esta es una relación del tipo de propiedades “volumétrica” que nos interesan, N/V es la densidad de electrones, no depende de la forma del cristal.



Otra relación interesante es la energía de Fermi expresada en función de la densidad electrónica

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Antes mostramos que el momento de un estado ψ_k es $\hbar k$.
 La velocidad se obtiene dividiendo por la masa. La velocidad un electrón en la superficie de Fermi es

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{1/3} .$$

Table 1 Calculated free electron Fermi surface parameters for metals at room temperature

(Except for Na, K, Rb, Cs at 5 K and Li at 78 K)

Valency	Metal	Electron concentration, in cm^{-3}	Radius ^a parameter r_n	Fermi wavevector, in cm^{-1}	Fermi velocity, in cm s^{-1}	Fermi energy, in eV	Fermi temperature $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$, in deg K
1	Li	4.70×10^{22}	3.25	1.11×10^8	1.29×10^8	4.72	5.48×10^4
	Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
	K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
	2	Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14
Mg		8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
Ca		4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
Sr		3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
Ba		3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
Zn		13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
Cd		9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
3		Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63
	Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
4	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

^aThe dimensionless radius parameter is defined as $r_n = r_0/a_H$, where a_H is the first Bohr radius and r_0 is the radius of a sphere that contains one electron.

Ordenes de magnitud

Densidad electrónica (libre) N/V	10^{22} cm^{-3}
Radio que ocupa 1 e	1 a 6 radios de Bohr (0.53 \AA)
Vector de onda de Fermi k_F	$10^8 \text{ cm}^{-1} \sim \text{\AA}^{-1}$
Velocidad de Fermi v_F	$10^8 \text{ cm/s} \sim 10^{-2} c$
Energía de Fermi ϵ_F	1 – 15 eV
Temperatura de Fermi $T_F = \epsilon_F / k_B$	1- $16 \times 10^4 \text{ K}$

La **densidad de estados** es el número de estados por unidad de energía.

número de estados con energía entre E y $E+dE$	$dN = D(E) dE$
número de estados con energía entre E_1 y E_2	$dN = \int_{E_1}^{E_2} D(\epsilon) d\epsilon$
Relación inversa	$D(E) = \frac{dN(E_1, E)}{dE}$

Usando la relación

$$N(\epsilon_F) = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

aplicada al número de estados con energía menor que E

$$N(E) = N(E_1=0, E) = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

obtenemos la expresión

$$D(E) = \frac{dN(E_1=0, E)}{dE} = \frac{V}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{3N(E)}{2E}$$

Capacidad calórica del gas de electrones

Este es un de los problemas que ocasionó dificultades en la teoría del gas de electrones como partículas clásicas, y uno de los éxitos iniciales de la teoría cuántica.

Según el teorema de equipartición de la mecánica estadística clásica cada grado de libertad tiene una energía $k_B T/2$. Entonces la capacidad calórica del gas de partículas clásicas es

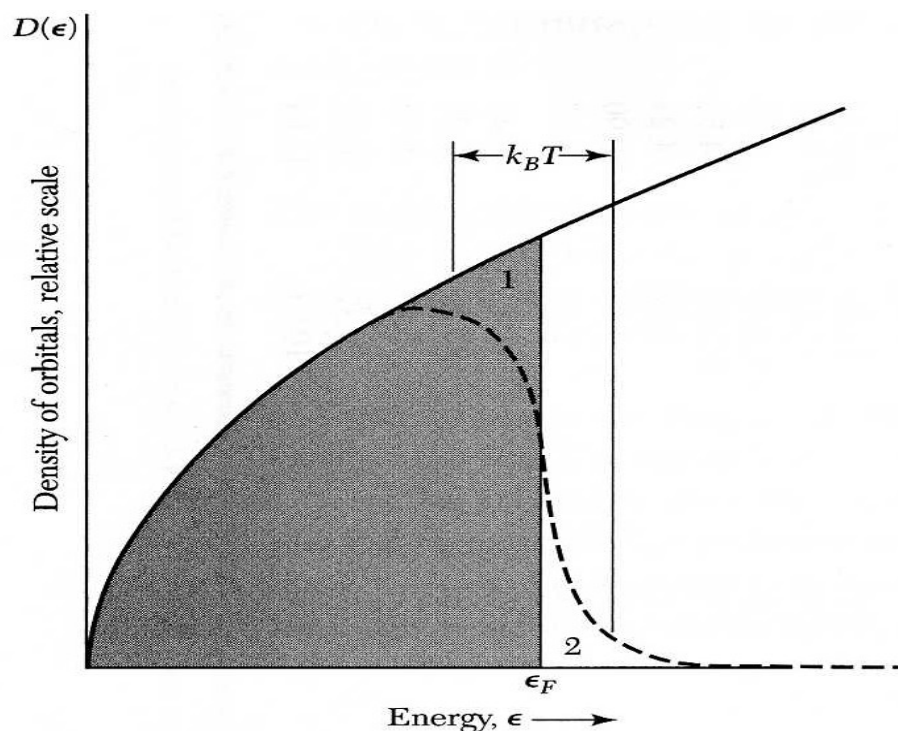
$$C_{el}^{clásica} = \frac{3}{2} N k_B$$

Las determinaciones experimentales contradicen lo anterior. Era un gran enigma, porque la conductividad eléctrica era

bien explicada.

La función de distribución de Fermi explica cualitativamente el hecho experimental. Si se grafica

$$D(\epsilon) f(\epsilon) = \frac{D(\epsilon)}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}$$



De la figura anterior se puede razonar que al calentar el gas de electrones desde 0 K, la cantidad de electrones que se excita está dada por las áreas 1 o 2 (son iguales). La fracción de electrones que aumenta su energía es aproximadamente T/T_F , y el aumento de energía es del orden de $k_B T$. Entonces, la energía térmica es crudamente

$$U_{el} \approx N \frac{T}{T_F} k_B T$$

y la capacidad calórica es

$$C_{el} = \frac{\partial U_{el}}{\partial T} \approx \frac{1}{2} N k_B \frac{T}{T_F} .$$

Dado que $T_F \sim 10^4$ K , para condiciones ambientales, la capacidad calórica es 10^2 veces menor que la predicción clásica.

La energía de excitación térmica es

$$\Delta U \equiv U(T) - U(0) = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon$$

Desarrollando matemáticamente esta expresión (véase el texto de Kittel) se llega a la expresión

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(\epsilon_F) k_B^2 T .$$

La expresión anterior es válida aunque los electrones no sean libres (modificados por un potencial periódico). Utilizando la relación particular para los electrones libres

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

y se obtiene

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}, \quad T_F = \epsilon_F / k_B$$

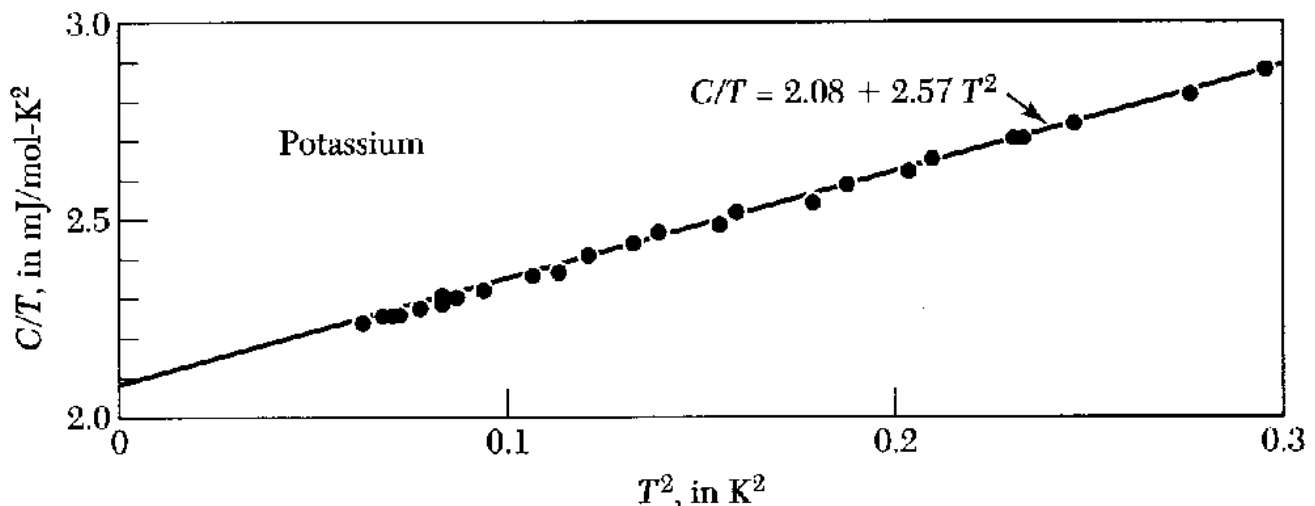
Hechos experimentales

Sumando la contribución de las vibraciones de la red, el calor específico de los metales es

$$C = \gamma T + AT^3$$

Es conveniente graficar los resultados experimentales como C/T vs T^2 . Así

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2$$



El coeficiente teórico es

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{1}{T_F} = \frac{\pi^2 N k_B^2}{2 \epsilon_F} = \pi^2 N k_B^2 \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{V}{3 \pi^2 N} \right)^{2/3}$$

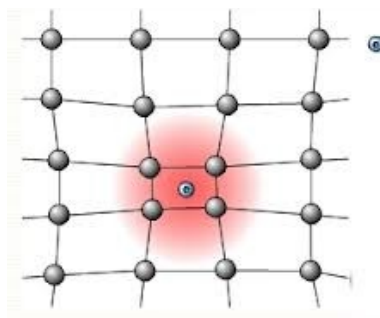
El resultado teórico reproduce el orden de magnitud del resultado experimental, pero el valor exacto es mas bien

malo. Es común definir la masa efectiva térmica según la proporción

$$\frac{m_{\text{term}}}{m} \equiv \frac{\gamma(\text{observado})}{\gamma(\text{electrones libres})}$$

Existen tres efectos físicos que justifican una masa efectiva diferente a la masa del electrón libre.

1. La interacción del electrón con el potencial periódico de la red cristalina rígida.
2. Distorsión de la red en la vecindad de un electrón. El movimiento del electrón requiere distorsionar la red al paso, lo cual incrementa la masa efectiva. Esto es el polarón.



3. Interacción electrón-electrón. Reacción inercial del gas de electrones circundante. Aumenta la masa.

Fermiones pesados. Se han descubierto compuestos metálicos donde la capacidad calórica electrónica es dos o tres órdenes

de magnitud mayor que la usual. Se ha sugerido que los electrones f de estos compuestos pueden tener masas inerciales tan altas como 1000 m .

Posible tema de proyecto. La masa efectiva. Teoría y medición.